Übungen zur Vorlesung: Einführung in die Physikalische Chemie II

abzugeben bis Montag, den 3. 5. 1999 Blatt 2

Aufgabe 1: Was versteht man unter dem Wirkungsgrad eines Kühlschranks? Nehmen Sie an, ein Kühlschrank arbeitet nur mit 50 % seines idealen Wirkungsgrades und in seinem Innern soll eine Temperatur von -1 ^{o}C herrschen bei einer Zimmertemperatur von 25 ^{o}C. Welche elektrische Energie verbraucht dieser Kühlschrank, wenn in ihm 1 kg Wasser, das sich schon auf 0 ^{o}C befindet, zu Eis von 0 ^{o}C gefroren werden soll und wieviel Wärme wird dabei in den Raum abgegeben? (Schmelzwärme von Eis = 334 J/g)

Aufgabe 2: Berechnen Sie aus der Clausius- Clapeyron'schen Gleichung eine Formel für den Dampfdruck als Funktion der Temperatur unter den Näherungsannahmen:

1) V_{fl} wird vernachlässigt

2) der Dampf wird als ideales Gas behandelt

3) die Verdampfungswärme hängt linear von der Temperatur ab: $L = L_o - \Delta C_p (T-T_o)$.

Die Formel soll für Temperaturen oberhalb T_o gelten.

Aufgabe 3: Wie Sie wissen (sollten), hat Wasser bei 0 ^{o}C einen Dampfdruck von etwa 5 Torr und bei 100 ^{o}C von 760 Torr. Berechnen Sie daraus die mittlere Verdampfungswärme für Wasser für den Temperaturbereich zwischen 0 ^{o}C und 100 ^{o}C.

Aufgabe 4: Der Sublimationsdruck von festem SO_2 ist: log p (Torr) = -1871,2/T+10,5916.

Der Dampfdruck von flüssigem SO_2 ist: log p (Torr) = -1425,7/T + 8,3186.

Berechnen Sie den Druck und die Temperatur des Tripelpunktes von SO_2 und zeichnen Sie die Sublimations- und Dampfdruckkurve (in einer Umgebung um den Tripelpunkt von etwa 15 Grad) maßstabsgerecht.

Aufgabe 5: Zwei gleich große, in thermischem Kontakt stehende, aber gegen die Umgebung thermisch isolierte, Kupferblöcke der (temperaturunabhängigen) Wärmekapazität c mögen zunächst die Temperaturen $T + \Delta T$ und $T - \Delta T$ haben, so daß nach dem Temperaturausgleich die gemeinsame Temperatur T sei. Wie groß ist die Entropieänderung bei diesem irreversiblen Temperaturausgleich? Ist dieser Wert positiv?

Blatt 2

Wirkungsgrad = $\frac{\text{Energiemenge, den man haben will}}{\text{Energie, die man aufwenden muß}}$; für Kühlschrank = $\frac{Q_2}{A}$

Unser Beispiel: Nur 50% des idealen Wirkungsgrades heißt, daß man doppelt soviel Energie A (aus der Steckdose) aufwenden muß.

Ideal: $\frac{A}{Q_2} = \frac{\Delta T}{T_2} = \frac{26}{258}$; 334 kJ sollen aus dem Kühlschrank hinaustransportiert werden.

Im Idealfall sind dafür $A = \frac{26}{273} \cdot 334 = 31,9$ kJ (elektr.) Energie aufzuwenden.

Im Realfall: 63,8 kJ. $334 + 63,8 = 397,8$ kJ gehen als Wärme in den Raum.

---

(2) $T \cdot \frac{dp_s}{dT}(V_g - V_{fl}) = L$. Näherungen eingesetzt: $\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2} = \frac{L_0}{RT^2} - \frac{\Delta C_p (T-T_0)}{RT^2}$

$$\Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = \int_{T_0}^{T} \left\{ \frac{L_0 + \Delta C_p T_0}{RT^2} - \frac{\Delta C_p}{RT} \right\} dT = -\frac{(L_0 + \Delta C_p T_0)}{RT}\Big]_{T_0}^{T} - \frac{\Delta C_p}{R} \ln T \Big]_{T_0}^{T} =$$

$$= -\frac{(L_0 + \Delta C_p T_0)}{RT} - \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + \underbrace{\left\{ \frac{L_0}{RT_0} + \frac{\Delta C_p}{R} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T_0 \right\}}_{= \text{const}}$$

---

(3) $\ln p = \frac{-\Delta H_{verdampf}}{RT} + \text{const} \Rightarrow \ln(p_1/p_2) = -\frac{\Delta H_{verd}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

$\ln \frac{760}{5} = -\frac{\Delta H_{verd}}{R}\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{273}\right)$; $5,024 = \frac{\Delta H_{verd}}{R} \cdot 9,82 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \Delta H_{verd} = R \cdot 5116$

$= 42,5$ kJ/mol

Antoinsche Dampfdruckformel

---

(4) Schnittpunkt der Kurven: $-\frac{1871,2}{T_{Tr}} + 10,5916 = -\frac{1425,7}{T_{Tr}} + 8,3186$

$\Rightarrow \frac{445,5}{T_{Tr}} = 2,273 \Rightarrow T_{Tr} = 196$ K

$\lg p_{Tr} = \frac{1871,2}{196} + 10,5916 = 1,0447 \Rightarrow p_{Tr} = 11,1$ Torr

---

(5) $S_{Anfang} = S_0 + c \cdot \ln(T+\Delta T) + c \ln(T-\Delta T)$ (S_0 = temp. unabh. Entropie-wert)

$S_{Ende} = S_0 + 2 \cdot c \ln T$

$\Delta S = S_{Ende} - S_{Anfang} = -c \ln \frac{T+\Delta T}{T} - c \ln \frac{T-\Delta T}{T} = -c\left\{\ln\left(1+\frac{\Delta T}{T}\right) + \ln\left(1-\frac{\Delta T}{T}\right)\right\}$

$= -c \ln\left(1-\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2\right) > 0$ weil $\left(1-\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2\right) < 1$ und daher $\ln(\,) < 0$

d.h. bei dieser Wärmeleitung nimmt die Entropie zu.